

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS  
 AN 1972:421231 CAPLUS  
 DN 77:21231  
 TI Stabilizer for polyurethane elastomers against oxidative discoloration  
 IN Tanaka, Seihachiro; Nishijima, Shonan; Takeo, Akira  
 PA Toyo Products Co., Ltd.  
 SO Japan., 4 pp.  
 CODEN: JAXXAD  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC C08G  
 CC 38-9 (Elastomers, Including Natural Rubber)  
 Section cross-reference(s): 39

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 46027874	B4	19710813	JP 1968-30261	19680508 <--

AB A C12-26 fatty acid amide or its deriv. was added to a polyurethane elastomer to improve its resistance to oxidative discoloration. Thus, 160 g of an isocyanate prepolymer derived from 1000 g polytetramethylene glycol (mol. wt. 2000) and 250 g methylenebis(4-phenyl isocyanate) was dissolved in 220 g AcNMe2 and the soln. was treated 30 min at 40.deg. with 5 g 35% H2NNH2 aq. soln. and 5 g Et2N in 88 g AcNMe2. The product polyurethane elastomer soln. (100 g) was mixed with 1.7 g TiO2, 2.8 g 60% poly[.beta.-(diethylamino)ethyl methacrylate] AcNMe2 soln., and 0.3 g stearamide (I) [124-26-5] and the mixt. was cast into a film. The film was exposed 5 hr to air contg. 7 ppm NO2. The colorimeter b values of the film before and after exposure to NO2 were -0.65 and 1.50, resp., compared with -0.90 and 3.35, resp., for a similar film without I. N-(acetoxymethyl)stearamide [35141-22-1], palmitamide [629-54-9], and 4 other compds. were used. Spandex filaments were also stabilized similarly.

ST polyurethane discoloration stabilizer; aliph amide discoloration stabilizer; oxidn discoloration polyurethane

IT Rubber, urethane, uses and miscellaneous  
 Spandex fibers  
 RL: USES (Uses)  
 (discoloration prevention agents for, stearamide derivs. as)

IT Discoloration prevention  
 (in urethane rubbers, by stearamide derivs.)

IT 124-26-5 629-54-9 35141-22-1  
 RL: USES (Uses)  
 (discoloration prevention by, of urethane rubbers)

1

## ⑭弾性重合体組成物

⑮特 願 昭48-80261

⑯出 願 昭48(1968)5月8日

⑰発 明 者 田中征八郎

大津市園山2の5

同 西嶋昭南

大津市瀬田橋本町1126

同 竹尾昭

大津市園山2の18

⑱出 願 人 東洋プロダクツ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

代 理 人 弁理士 篠田 康

## 発明の詳細な説明

本発明は、弾性重合体であるポリウレタンエラストマーを含む改良した組成物に関するものである。

一般にポリウレタンエラストマーは、通常の大気はもとより、排気ガスもしくは燃焼ガスに露出された際または塩素系漂白剤で処理された際に、好ましくは着色を起すことが知られており、かかるポリウレタンエラストマーの着色機構については各種の説があるが特に大気中におけるポリウレタンエラストマーの着色の場合は酸化性を有する窒素の酸化物の作用が大きいといわれている。

従来、かかるポリウレタンエラストマーの着色を防止するために下記の如き種々の安定化手段が提案されている。

- (1) 鎖伸長剤を選択し着色の少ないものとする。
- (2) 安定剤としてセミカルバジド類を添加する。
- (3) トリフェニルホスファートを添加あるいは付着する。
- (4) ベンズアニリドを合体する。
- (5) フェニルウレタ誘導体を含有させる。

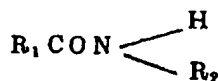
しかしながら、これらの手段では充分な着色防止効果を得ることはできない。

本発明の目的は、ポリウレタンエラストマーの

2

かかる欠点を改良し、特に酸化性のガス中に於ける着色を減少とする改質した弾性重合体組成物を提供することにある。本発明の他の目的は液中に於ける塩素系漂白剤処理による着色を減少とする改質した弾性重合体組成物を提供することにある。本発明の更に他の目的は以下の説明から明らかとなる。

本発明のこれらの目的は、ポリウレタンエラストマーに一般式



〔式中、 $R_1$  はアルキル基、 $R_2$  は水素原子、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}-R_3$  から選択された

O

もの(ただし、 $R_3$  はアルキル基、アリル基、アリル基から選ばれたもの)〕で表わされる脂肪族アミド化合物の1種もしくは2種以上を0.1～10.0(重量)%の範囲で含有せしめることによつて達成できる。

本発明の実施に於て用いるポリウレタンエラストマーとは、その主鎖中に $-\text{OCONH}-$ の反覆結合を有する弾性重合体の総称であり一般には分子量が600～40000、好ましくは1000～8000で融点が約60℃以下の末端水酸基のポリエーテルグリコールまたはポリエステルグリコールとこれとモル過剰量有機ジイソシアネートを混合し、これらを加熱反応させて末端がイソシアネートで終る中間重合体(プレポリマー)を作り、しかる後にヒドラジン、ジアミン、水、ジオール、アンモニア、ヒドロキシルアミンなどの2官能性物質を反応させて鎖伸長し、さらに必要に応じモノアミン、アルコールなどの1官能性物質によつて末端停止を行なうことにより得られる。特に後半の反応は溶媒中に行なうことによつて好都合に進めることが可能である。適切な溶媒としてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミ

3

ド、ジメチルスルホキシドなどがある。本発明の実施に於て用いるポリウレタンエラストマーは上記方法により得られたものに限定されない。

本発明の実施に於て用いる上記一般式で示される脂肪酸アミド化合物としては、例えばパルミトアミド、トリデシロアミド、ステアロアミド、アラヒンアミド（またはアラキンアミド）、リグノセリンアミドなどの高級脂肪酸アミドおよびN-メチロールパルミトアミド、N-メチロールステアロアミド、N-メチロールアラヒンアミド、N-  
10 ブロビオンオキシメチルステアロアミド、N-アセトオキシメチルステアロアミド、N-アセトオキシメチルパルミトアミド、N-ベンズオキシメチルステアロアミド、N-O-トルイル酸メチルステアロアミド、N-サリチル酸メチルステアロアミド、N-m-アセトキシ安息香酸メチル  
パルミトアミド、N-P-メトキシ安息香酸メチルトリデシロアミドなどがあり、また上記一般式  
中のR<sub>1</sub>のアルキル基の炭素数が減少すると脂肪酸アミドの再発性が大きくなるためポリウレタン  
エラストマーに添加しても効果がなく、また炭素  
数が必要以上に大きいものは実存し難くなり実質  
的に無意味となるため、R<sub>1</sub>のアルキル基の炭素  
数は7~26、更に好ましくは12~26のものが  
好都合に用いられる。

本発明の実施に於て、上記一般式で示される高級脂肪酸基を含む脂肪酸アミド化合物のポリウレタンエラストマーへの添加量は、本発明の弾性重合体組成物を成形した場合の形状により多少異なるが、0.1~10.0（重量）%より好ましくは  
0.8~5.0（重量）%の範囲が好適である。ポリ  
ウレタンエラストマーに対する脂肪酸アミドの添  
加量が0.1（重量）%より少ない場合は殆んど効  
果が認められず例えば成形物がハクの場合は0.2  
~0.8（重量）%程度から、またモノフィラメン  
トの場合は0.5~0.75%程度から起るに本発明  
の効果を呈し始める。また添加量が10（重量）  
%より必要以上に多くなると強度、伸度などの物  
理特性の低下が認められ好ましくない。

本発明に於ける脂肪酸アミド化合物のポリウレタンエラストマーへの添加は、該脂肪酸アミド化合物の1種もしくは2種以上を単独で添加しても  
良く、他の紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、  
ツヤ消剤、充填剤などの添加物と併合してもよい。

また添加方法は、直接該脂肪酸アミド化合物を

4

ポリウレタンエラストマーに添加もしくは望むな  
らばその製造原料に加えても良く、また溶媒を使  
用しても良い場合は、あらかじめ少量の溶媒に分  
散もしくは溶解させて加えることもできる。望ま  
しくはプレポリマーと鎖伸長剤との反応終了後に  
他の添加剤と共に加えられる。

本発明の弾性重合体組成物は、以下具体的に実  
施例で示すようにポリウレタンエラストマーの物  
理的特性を低下させることなく、漂白剤その他の  
変色要因による着色変色を防止し得るものであり、  
かかる弾性重合体組成物は、これを紡糸、成型し  
てフィラメント状物、ハク状物、その他の成形物  
とすることができ、または被覆剤として好都合に  
用いられる。

15 以下の実施例において、本発明を更に詳細に説  
明するが、試料の変色試験法としては燃焼ガス試  
験に代用する方法としてNO<sub>2</sub>ガス7ppmを含  
む空気に試料を5時間露出してその黄化度を測定  
した（以下この方法をNO<sub>2</sub>試験と称する）。露  
20 出にあたっては、スコット・リサーチ・ラボラト  
リー製のスコット・コントロールド・アトモス  
フェア・テスターを使用し、NO<sub>2</sub>ガス7ppm  
を含む空気を流通させると共に光を照射した。

塩素系漂白膜による変色試験法としては、次亜  
25 塩素酸ソーダを主成分とする市販の漂白剤を水道  
水に2cc/lの割合で加え、この浴中に常温で  
30分間試料を浸せきして黄化させた。

実施例に記載の着色直“b”値はマニユファク  
チュアス・エンジニアリング・アンド・イクイブ  
30 メント・コーポレーション製のデイファレンシアル  
・カラリメータを使用し、製造業者の基準板で  
補正した後グリーンの反射率、ブルーの反射率を  
測定し、アダムス・カラーコーディネーターテ  
ーブルから求めた。

35 変色試験に供した試料は、ハクおよび湿式紡糸  
したモノフィラメントを用いた。ハクは実施例に  
記載の方法で作ったポリウレタンエラストマー溶  
液を0.75mmの厚さにガラス板上に延展し、70  
℃の窒素雰囲気乾燥器中で150分間加熱、溶  
40 媒を除去して作った。このハクを8枚はり合わせ  
てNO<sub>2</sub>試験に供した。

モノフィラメントは、ポリウレタンエラストマ  
ー溶液を0.5mmの細孔を有する筒先から水中に8  
kg/cm<sup>2</sup>・Gの圧力で紡出し、凝固させた後80  
45 ℃の窒素雰囲気乾燥器中で90分加熱、乾燥さ

5

せて作った。このモノフィラメントを板に巻きつけ、漂白剤試験に供した。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。実施例中の百分率は特に注記してあるほかは重量百分率である。

#### 実施例 1

平均分子量約2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1000g、メチレンビス(4-フエニルイソシアネート)250gを2lの円筒型フラスコに入れ、50℃に加熱して窒素雰囲気の下に十分攪拌した後、105℃に加熱し、90分保った後室温まで冷却した。

こうして生成した末端にイソシアネート基を有する中間重合物160gをN・N-ジメチルアセトアミド220gに窒素雰囲気の下で溶解させた。溶解は急速に攪拌して5分以内に完了させる。完全に溶解させてから、急速に攪拌しながらN・N-ジメチルアセトアミド88gと5gの85%、ヒドラジン水溶液、0.5gのジエチルアミンとの混合液を加えて鎖伸長反応を行なわしめた、ただちに粘度上昇が認められるが、しかる後は回転数を低下させて約40℃で80分間反応せしめる。

かくして得られたポリウレタンエラストマー溶液100gに1.7gの二酸化チタン、ポリ(N・N-ジエチル-β-アミノエチルメタアクリレート)の60%、N・N-ジメチルアセトアミド溶液2.8g、ステアロアミド0.8gを加え十分に混合、分散させた後、ガラス板上に延展して上述の方法でハクを作った。このハクについてNO<sub>2</sub>試験を行ない、その黄化度をカラーマスター・ディフレンシアル・カラリメーターで測定した。

なお比較のためにステアロアミドの代りにα-ブチロアミド0.8gを添加したもの、α-ベラルゴン酸アミド0.8gを添加したもの、脂肪酸アミドを全く添加しないものについて前記と同様の条件でハクを作り、NO<sub>2</sub>試験を行なった。この実験で得られたデータは次のとおりであった。

脂肪酸アミド	NO <sub>2</sub> 試験 前の b 値	NO <sub>2</sub> 試験 後の b 値
ステアロアミド	-0.65	1.50
α-ブチロアミド (比較例)	-0.70	8.80
α-ベラルゴン 酸アミド(比較例)	-0.70	8.60
添加なし(比較例)	-0.90	8.85

6

#### 実施例 2

実施例1のステアロアミドを含むポリウレタンエラストマー溶液および対照としてのステアロアミドを含まない溶液を各々水中に紡糸し、凝固せしめた後乾燥して得たモノフィラメントについて漂白剤試験を行なった。

この試験で得られたデータは次のとおりであった。

	処理前の "b" 値	処理後の "b" 値
ステアロアミド のある試料	0.60	1.60
対 照	0.80	2.40

#### 実施例 8

容量2lの円筒型フラスコに平均分子量約1500のポリテトラメチレンエーテルグリコール750g、メチレンビス(4-フエニルイソシアネート)250gを入れ45℃に加熱し、窒素雰囲気下で十分攪拌した後105℃で90分加熱した。こうして生成した末端にイソシアネート基を有するプレポリマー200gをN・N-ジメチルホルムアミド274gに窒素雰囲気の下で溶解させた。

完全に溶解したならば急速に攪拌しながらN・N-ジメチルアミド110gと47gのヒドラジンハイドレード、1.5gのジ-α-ブテルアミンの混合液を加えて鎖伸長反応を行なわしめ、この溶液に9.6gの二酸化チタン、16.0gのポリ(N・N-ジエチル-β-アミノエチルメタアクリレート)の60%N・N-ジメチルアセトアミド溶液を加えた。

この原料を分割し、各々原液50gにN-メチロールステアロアミド、パルミトアミド、トリデシロアミド、N-アセトキシメチルステアロアミドをそれぞれ0.2g加えてよくかきまぜ、ガラス板上に延展して、上述の方法でハクとなし、得られたハクについて前述のNO<sub>2</sub>試験を行なった。得られたデータは次のとおりである。また、本発明で規定した化合物を表わす式に相当しないその他の脂肪酸アミド化合物およびその誘導体もしくはその他のカルボン酸アミド化合物が何ら着色防止効果をもたないことを比較例として示す。

45

7

8

	処理前 b 値	処理後 b 値
N-メチロールステアロアミド	-0.70	2.20
パルミトアミド	-0.60	1.00
トリデシロアミド	-0.50	1.25
N-アセトキシメチルステアロアミド	-0.55	1.75
N-ベンズオキシメチルステアロアミド	-0.75	2.20
対 照	-0.80	3.35
N-ステアリルアセトアミド (比較例)	-0.85	3.30
N-パルミチルアセトアミド (比較例)	-0.90	3.30
フタルアミド (比較例)	-1.00	3.00

## 実施例 4

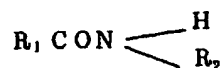
実施例 8 で得られた添加剤を含むポリウレタン  
エラストマー溶液のうちいくつかを水中に紡出\*

\*し、凝固させて得たモノフィラメントについて漂白剤処理を行なった結果は次のとおりである。

	処理前 b 値	処理後 b 値
パルミトアミド	-1.2	-0.7
N-メチロールステアロアミド	-0.8	0.2
トリデシロアミド	-0.9	-0.3
N-アセトキシメチルステアロアミド	-0.1	1.2
対 照	-1.0	2.5
N-ステアリルアセトアミド (比較例)	-0.2	2.7
フタルアミド (比較例)	-0.3	2.4

## 特許請求の範囲

1 ポリウレタンエラストマーに一般式



[式中 R<sub>1</sub> は炭素数 12~26 個のアルキル基、  
R<sub>2</sub> は水素原子、-CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>OC-R<sub>3</sub>,

から選択されたもの (ただし R<sub>3</sub> はアルキル基、

アリル基、アラルキル基から選ばれたもの) ] で  
表わされる脂肪酸アミド化合物を 0.1~10.0%  
30 の範囲で含有せしめてなる弾性重合体組成物。

引用文献

特 公 昭42-2009

35